



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C23C 22/28, C08L 57/00		A1	(11) 国際公開番号 WO97/07261
			(43) 国際公開日 1997年2月27日(27.02.97)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02270        (22) 国際出願日 1996年8月9日(09.08.96)</p> <p>(30) 優先権データ        特願平7/205963 1995年8月11日(11.08.95)        特願平8/36539 1996年2月23日(23.02.96)        特願平8/139353 1996年6月3日(03.06.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)        新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP]        〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)        東洋紡績株式会社(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]        〒530 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および        (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ)        仲澤眞人(NAKAZAWA, Makoto)[JP/JP]        吉田健吾(YOSHIDA, Kengo)[JP/JP]        〒299-12 千葉県富津市新富20-1        新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP)        伊崎輝明(IZAKI, Teruaki)[JP/JP]        〒804 福岡県北九州市戸畠区飛幡町1-1        新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka, (JP)        林 公隆(HAYASHI, Kimitaka)[JP/JP]        〒671-11 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地        新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人        井理士 高島 一(TAKASHIMA, Hajime)        〒541 大阪府大阪市中央区平野町三丁目3番9号(湯木ビル) Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類        國際調査報告書</p>			
<p>(54) Title: RESIN-CHROMATE COMPOSITION AND SURFACE-TREATED METAL SHEET</p> <p>(54) 発明の名称 樹脂クロメート組成物および表面処理金属板</p> <p>(57) Abstract        A resin-chromate composition mainly comprising an emulsion of (a) an organic polymer composed of ethylenically unsaturated compounds in an aqueous medium, (b) a water-soluble chromium compound, and (c) a mineral acid, characterized in that the content of (a1) ethylenically unsaturated carboxylic acid components constituting the organic polymer (a) is more than 10 wt.% but below 30 wt.% based on the weight (in terms of solid matter) of the organic polymer (a), that of (a2) ethylenically unsaturated hydroxylated compound components constituting the polymer (a) is 0 wt.% or above but below 3 wt.% based thereon, and the balance is composed of (a3) ethylenically unsaturated compound components bearing neither carboxyl nor hydroxyl groups and that the content of components forming C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> monocarboxylic acids in an aqueous solution of chromic acid and/or a chromate coat is 20 wt.% or below based on the weight (in terms of solid matter) of the organic polymer; and a metal sheet surface-treated with this composition. The above chromate composition is excellent in bath stability and smelling characteristics and the metal sheet surface-treated with the composition does not produce any putrid smell and is excellent in corrosion resistance, prevention of leaching of chromium, resistance to alkali, adhesion of paint, and appearance and quality.</p>			
<p>Figure showing three scatter plots (a, b, c) illustrating the relationship between particle diameter of organic polymer emulsion (nm) on the x-axis and various properties on the y-axis.</p> <p>Plot (a): Y-axis is '有機重合体エマルジョンの粒径 (nm)' (Organic polymer emulsion particle diameter (nm)) ranging from 0 to 500. X-axis is '有機重合体エマルジョンの粒径 (nm)' (Organic polymer emulsion particle diameter (nm)) ranging from 0 to 500. Data points show a positive correlation.</p> <p>Plot (b): Y-axis is 'C (%)' (Percentage) ranging from 0 to 50. X-axis is '有機重合体エマルジョンの粒径 (nm)' (Organic polymer emulsion particle diameter (nm)) ranging from 0 to 500. Data points show a positive correlation.</p> <p>Plot (c): Y-axis is 'a ... Ratio of area covered with white rust' (Ratio of area covered with white rust) ranging from 0 to 40. X-axis is '有機重合体エマルジョンの粒径 (nm)' (Organic polymer emulsion particle diameter (nm)) ranging from 0 to 500. Data points show a positive correlation.</p> <p>Legend:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a ... Ratio of area covered with white rust</li> <li>b ... Particle diameter of organic polymer emulsion</li> <li>c ... Ratio of chromium leaching</li> </ul>			

(57) 要約

(a) エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体が水性媒体中に分散した有機重合体エマルジョンと、(b) 水溶性クロム化合物と、(c) 鉱酸とを主成分とする樹脂クロメート組成物であって、有機重合体(a) 中のエチレン系不飽和カルボン酸成分(a1)の含有量が、有機重合体(a) (固体分) 重量に対して10重量%超、30重量%未満、水酸基含有エチレン系不飽和化合物成分(a2)の含有量が、有機重合体(a) (固体分) 重量に対して0重量%以上、3重量%未満、残部がカルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物成分(a3)であり、さらに、クロム酸水溶液中または/およびクロメート皮膜中で炭素数3~7のモノカルボン酸を生成する成分の含有量が、有機重合体 (固体分) 重量に対して20重量%以下であることを特徴とする樹脂クロメート組成物、および該樹脂クロメート組成物で表面処理された金属板。本発明のクロメート組成物は、浴安定性と臭気特性に優れ、また該組成物によって表面処理された金属板は腐敗臭を発生せず、かつ耐食性、クロム難溶性、耐アルカリ性、塗料密着性、および外観品位に優れた樹脂クロメート処理金属板となる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LK	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LT	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FIR	フィンランド	LS	レソト	SS	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	シンガポール
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SK	スロ伐キア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SS	スウェーデン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スウェーデン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MN	モンゴル	JM	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	イスラエル	MR	モーリタニア	TM	トルコメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノールウェー	SS	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NZ	ニューカaledonia	SV	ヴィエトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン				

## 明細書

## 樹脂クロメート組成物および表面処理金属板

## 技術分野

本発明は、浴安定性と臭気特性に優れた樹脂クロメート組成物、および腐敗臭を発生せず、かつ耐食性、クロム難溶性、耐アルカリ性、塗料密着性、さらには外観品位に優れた樹脂クロメート処理金属板に関する。特に本発明においては、樹脂クロメート組成物の浴安定性を良好に保つことにより連続操業性を確保したうえで、クロム難溶性と耐食性の両立した樹脂クロメート処理金属板を提供することを主目的とする。

## 背景技術

クロメート処理は金属表面の簡易防錆処理として古くから使用されており、大別すると3価クロムを主成分とする電解クロメートや反応クロメートと、6価クロムを含有し、塗布後水洗されることなく乾燥される塗布クロメートがある。

近年、クロメート処理が家電、建材、自動車などの用途に広く使用されるに至って、需要家からさまざまな性能を要求されるようになってきた。例えば色調の均一性、耐指紋性といった外観品位、塗料密着性、裸使用時の平板耐食性および加工後耐食性、結露やアルカリ脱脂に対するクロム難溶性、加工時の摺動性などがその例である。これらの中には、例えばクロム難溶性と加工後耐食性のように原理的に矛盾するものも含まれており、すべての性能をバランス良く発現させることは技術的に容易ではない。

例えば、従来より用いられてきたクロム酸とシリカなどの無機酸化物からなる無機系クロメートにおいて、クロムを難溶化するには、特開平3-215683号公報に一部記述があるように、クロメート処理金属板の加熱を200°C以上という高温で行う方法が知られているが、乾燥設備のコストを考えると経済的でない。また、耐食性はクロム溶解性の無機クロメートに比べむしろ劣る。一方、金属板上に無機クロメート処理を行い、乾燥したのち、樹脂を塗布、乾燥するという2段処理によって耐食性とクロム難溶性を両立する方法も公知であるが、やは

りプロセス上の制約、コスト高などの問題がある。

また、特開平4-358082号公報や特開平5-287548号公報に見られるように、クロメート処理浴中にポリアクリル酸などの水溶性または水分散性樹脂やアルコールなどの還元剤を添加し、6価クロムは還元・固定、3価クロムは樹脂中で架橋させる方法も知られている。この方法によれば、クロムは難溶化され、かつ樹脂のバリア効果からクロメート皮膜の耐食性は向上するが、処理浴中に還元性成分が多量に含まれるため、6価クロムの浴中還元によるゲル化を招き、浴安定性に劣る。

特開平5-230666号公報にも、クロム難溶性と高耐食性を両立する金属表面処理組成物の例がある。これは、特定組成のカルボン酸、水酸基を含有する有機重合体と水溶性クロム化合物からなる樹脂クロメート組成物であるが、この組成物は25°C、相対湿度65%での保管によつてすら、数日でゲル化・沈降・分離などの異常を発生し、処理浴の温度が50°Cにも達する金属表面処理ラインでの長期連続操業には耐え難い。また、得られたクロメート処理金属板は塗料との二次密着性に劣る。

特開昭63-145785号公報には、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマー系乳化剤を用いて乳化重合して得られたアクリル系重合体エマルジョンと6価クロム化合物からなる組成物が開示されている。この組成物は乳化剤の効果で40°Cでも3週間以上安定であるが、乳化剤が成膜阻害要因となるため耐食性が劣り、またクロム溶出量も多い。

クロム酸中に樹脂を添加するいわゆる樹脂クロメート処理においては、これらの公知例に示されているような課題の他に、クロメート処理浴中、および金属板上に樹脂クロメート皮膜を成膜したあとで、時間の経過と共に腐敗臭を発生するという問題があることを、本発明者らは見いだした。腐敗臭とは、樹木のギンナンや発酵過程にあるチーズあるいは人畜の汚物などから発生するような種類の不快臭のことである。この現象は、金属板においては特に積み重ねて保存される場合、たとえばコイル状態での保管時に顕著に起こる。クロメート処理浴中の腐

敗臭発生は製造現場における作業環境上問題であり、一方金属板からの腐敗臭発生は客先での問題となるため、樹脂クロメート処理金属板の商品性を著しく損なうものである。

本発明の目的は、浴安定性と臭気特性に優れた樹脂クロメート組成物、および腐敗臭を発生せず、かつ耐食性、クロム難溶性、耐アルカリ性、塗料密着性、さらには外観品位に優れた樹脂クロメート処理金属板を提供することである。特に、本発明においては、樹脂クロメート組成物の浴安定性を良好に保つことにより連続操業性を確保したうえで、クロム難溶性と耐食性の両立した樹脂クロメート処理金属板を提供することを主目的とする。

#### 発明の開示

(a) エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体が水性媒体中に分散した有機重合体エマルジョンと、(b) 水溶性クロム化合物と、(c) 鉛酸を主成分とする樹脂クロメート組成物において、有機重合体(a) 中のエチレン系不飽和カルボン酸成分(a1)、水酸基含有エチレン系不飽和化合物成分(a2)、カルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物成分(a3)の各含有量を適切に設定することにより、浴安定性に優れた樹脂クロメート組成物、および耐食性、クロム難溶性、耐アルカリ性、塗料密着性、および外観品位に優れた樹脂クロメート処理金属板を提供することができる。

また、前記有機重合体(a) 中に含まれ、クロム酸水溶液中または/およびクロメート皮膜中で炭素数3～7のモノカルボン酸を生成する成分の含有量を所定量以下に設定することにより、臭気特性に優れた樹脂クロメート組成物および樹脂クロメート処理金属板を提供することができる。

さらに、前記有機重合体(a) 中に(d) 水溶性または/および水分散性添加物を所定量添加し、(a) と(d) の混合物から作成される有機薄膜の最低成膜温度を所定温度以下となるようにすることにより、樹脂クロメート処理金属板の耐食性、特に加工部での耐食性や塗料二次密着性、クロム難溶性をさらに向上させることができる。

本発明に係る樹脂クロメート組成物および樹脂クロメート処理金属板は、以下のⅠ～Ⅲの特徴を有する。

Ⅰ. 本発明は、(a) エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体が水性媒体中に分散した有機重合体エマルジョンと、(b) 水溶性クロム化合物と、(c) 鉛酸を主成分とする樹脂クロメート組成物において、有機重合体(a)中のエチレン系不飽和カルボン酸成分(a1)の含有量が該有機重合体重量(固体分)に対して10重量%超、30重量%未満、水酸基含有エチレン系不飽和化合物成分(a2)の含有量が該有機重合体重量(固体分)に対して0重量%以上、3重量%未満、および残部がカルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物成分(a3)からなることを特徴としている。また、該樹脂クロメート組成物の皮膜を、金属クロム換算で5～300mg/m<sup>2</sup>有する樹脂クロメート処理金属板であることを特徴とする。

有機重合体は、(a1)、(a2)、(a3)からなる共重合体であってもよいし、また、(a1)と(a3)からなる共重合体(A)と(a2)と(a3)からなる共重合体(B)の混合物であってもよい。混合物とする場合には共重合体(B)が処理浴中でクロム酸による酸化を受けやすいことを考慮して、まず共重合体(A)と水溶性クロム化合物を混合・攪拌し、続いて共重合体(B)を添加すると、浴中の水酸基含有成分の酸化は抑制され、一方、皮膜形成後は水酸基が還元性官能基として機能するため、クロム難溶性、浴安定性を両立できる。

また、乾燥板温が90°C未満の場合には、式(1)で定義される有機重合体のTg<sub>total</sub>値が-40°C以上20°C以下であることが好ましい。

$$1/Tg_{total} = \sum_{i=1}^n \phi_i / Tg_i \quad \dots (1)$$

[式中、Tg<sub>total</sub>は有機重合体全体のTgを、Tg<sub>i</sub>はi成分のTgを、φ<sub>i</sub>はi成分の容積分率(重量分率とほぼ同一)を、nは単量体成分の総数を表す]

なお、前記(A) (B)の混合物を用いる場合には、式(1)ではそれぞれの

共重合体の単量体成分の  $T_g$  と、各成分の全有機重合体量に対する容積分率（重量分率とほぼ同一）を用いるものとする。

また、有機重合体エマルジョンの体積平均粒径は 50 ~ 300 nm 以下であることが好ましい。50 ~ 300 nm の範囲であると、緻密な樹脂クロメート皮膜が形成され、特に耐食性やクロム難溶性が優れ、エマルジョンとしての均一分散性も優れている。なお、ここで言う体積平均粒径は、動的散乱法により測定したもので、例えば、大塚電子製 ELS 800 を用いて測定可能である。

以下、本発明（I）を詳述する。本発明者らは、まず、金属表面処理ラインにおける連続操業に耐える、安定性に優れた樹脂クロメート組成物を得るため鋭意検討した。その結果、クロメート浴中にりん酸、硫酸、塩酸などの鉛酸を添加し、かつ有機重合体中の水酸基含有成分を 3 重量% 未満、有機重合体中の水酸基含有成分とエチレン系不飽和カルボン酸成分との合計を 10 重量% 超とすることにより、50 °C においても 1 カ月前後の浴寿命が得られることを見いだした。

次に、樹脂クロメート処理金属板のクロム溶出量について調べたところ、一般に有機重合体中の水酸基含有成分の量が多くなるほどクロム溶出量は低下すること、水酸基含有成分が 3 重量% 未満の範囲においてはエチレン系不飽和カルボン酸成分の量を 30 重量% 未満とすることによりクロム溶出は十分抑制されることを見いだした。

次に、樹脂クロメート処理金属板の塗料との密着性、特に二次密着性（長期耐久性）を良好にするため検討したところ、有機重合体中のエチレン系不飽和カルボン酸成分の量が 10 重量% を超えれば良好な密着性が得られることが分かった。一方、30 重量% を超えると、皮膜の耐アルカリ性が劣化する。塗料二次密着性と耐食性、耐アルカリ性をさらに高度にバランスさせるには、エチレン系不飽和カルボン酸成分を 12 重量% 以上、18 重量% 以下とすることがより好適である。有機重合体中のその他の成分は、カルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物からなる。

以下、上述した各成分について、さらに詳細に述べる。

有機重合体の水酸基含有単量体成分としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、アクリル酸2,2-ビス(ヒドロキシメチル)エチル、(メタ)アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-クロル-2-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類、アリルアルコール類、およびN-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチロール(メタ)アクリルアミドなどのアルコールアミド類の還元性水酸基を含有するモノマー、および酸性溶液中で水酸基と同様な反応性を期待できるグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 $\beta$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基を有するモノマー、アクロレインなどのアルデヒド基を有するモノマーなどから選ばれた1種または2種以上が使用可能であるが、特に好ましくは(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルまたは/およびグリシジル(メタ)アクリレートである。なお、(メタ)アクリル酸~は、メタアクリル酸~または/およびアクリル酸~を表している。

有機重合体のエチレン系不飽和カルボン酸成分としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などのエチレン系不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのエチレン系不飽和ジカルボン酸と、それらのカルボン酸アルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などの中から選ばれた1種または2種以上が使用できるが、好ましくはアクリル酸または/およびメタアクリル酸である。

有機重合体中のその他の成分、すなわちカルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物成分とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびその他のビニル化合物である。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸

ステアリル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニルなどの中から選ばれた1種または2種以上が使用できる。

その他のビニル化合物としては、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、ジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノスチレン(メタ)アクリルアミド、ビニルトルエンおよびクロロスチレンなどから選ばれた1種または2種以上の芳香族ビニル化合物が推奨される。これらのうち1種または2種以上を併用したり、芳香族ビニル化合物以外の化合物を併用することもかまわない。さらに、本発明の目的を損なわない範囲で上述した化合物以外の化合物などを含有させておくことも差し支えない。

さらに、クロメート処理ラインの乾燥工程において、板温90°C未満で皮膜を形成させようとする場合には、下式(1)で得られる有機重合体のTg total値が20°C以下であることが好ましい。20°C以下であると、成膜不良による白化などが起こらず耐食性も十分である。一方、Tg total値が-40°C以上ではクロメート皮膜が乾燥後も粘着性を帯びず、指紋の跡が残ったりせず、板の重ね合わせ時の固着(ブロッキング)も起こらない。なお、成膜性と耐指紋性、耐ブロッキング性とをより高度に両立させるには、Tg total値を-20°C以上、10°C以下とすることがなお好適である。

$$1/Tg_{total} = \sum_{i=1}^n \phi_i / Tg_i \quad \dots (1)$$

[式中、Tg totalは有機重合体全体のTg、Tgiはi成分のTg、 $\phi_i$ はi成分の容積分率(重量分率とほぼ同一)、nは単量体成分の総数を表す]

なお、90°C以上の高温での乾燥が可能な場合においては、有機重合体のTg totalを上記の範囲で制限する必要はない。

有機重合体の(1)式で与えられるTg total値を-40°C以上、20°C以下に調整するためには、各成分のTg値、すなわちTgiと容積分率(重量分率とほぼ同一) $\phi_i$ を適切に選ぶ必要がある。前述した(メタ)アクリル酸アルキルエステルがメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸フェ

ニルなどであるときは  $T_g$  値を上昇せしめ、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどであるときは  $T_g$  値を下降させるという知見を応用し適宜組み合わせればよい。

有機重合体は水系媒体中に安定に分散したエマルジョンである必要があり、その製造方法は特に限定しないが、水性媒体中の乳化重合による合成方法が望ましい。この場合、通常の乳化重合においては、低分子量界面活性剤や、より高分子量の水溶性ポリマー、水溶性オリゴマーなどの水溶性保護コロイドの存在下で合成を行うことが一般的である。しかし、これらのうち低分子量界面活性剤を用いて合成したエマルジョンでは、成膜後にエマルジョン粒子界面に低分子量界面活性剤が残留し、皮膜の耐水性、耐食性が劣化するという問題が生じる。従って、乳化重合に際してはこのような低分子量界面活性剤を用いないことが好ましい。一方、高分子量の水溶性ポリマー、水溶性オリゴマーなどの水溶性保護コロイドについては、高分子鎖がエマルジョン粒子に絡み合い強い結合を保っていると考えられること、成膜後にエマルジョン粒子間で架橋反応を起こすと考えられることなどから、上記のような問題は少なく、浴安定性を向上させる効果もある。従って、他の皮膜性能を阻害しない範囲で使用しても差し支えない。以上のように本発明で使用される有機重合体は、低分子量界面活性剤を使用しない、いわゆるソープフリーエマルジョンであることが望ましい。

次に、本発明における水溶性クロム化合物(b)としては、無水クロム酸、(重)クロム酸カリウム、(重)クロム酸ナトリウム、(重)クロム酸アンモニウム、クロム酸バリウム、クロム酸ストロンチウムなどのクロム酸、クロム酸塩や重クロム酸塩、およびこれらをデンプン、アルコールなどで部分還元した還元クロム酸またはクロム酸塩を用いることができる。クロム酸(塩)の還元率は特に定めるものではないが、特別に重視する性能がある場合には以下の基準で選択することが好ましい。すなわち、クロム難溶性を重視する場合には、還元率 20~100% の範囲から選択し、一方、加工部耐食性を重視する場合には、還元率 0~70% の範囲から選択することが好ましい。

樹脂クロメート組成物中の水溶性クロム化合物と有機重合体エマルジョンとの量比は適宜選択できるが、通常は水溶性クロム化合物のCrO<sub>3</sub>換算での重量と有機重合体エマルジョンの固形分との重量比で1:1~1:20程度である。樹脂クロメートの厚みも適宜選択できるが、通常は0.1~5μm程度でよい。この際のクロム酸の浴中濃度は、塗布方法、クロム酸/樹脂比率、望む膜厚によって異なるが、おおむねCrO<sub>3</sub>換算で5~100g/1の範囲に入る。また、有機重合体の浴中濃度も上記と同様に変化するがおおむね固形分換算で10~300g/1程度である。

樹脂クロメート中に添加する鉱酸(c)としては、りん酸、硫酸、塩酸、硝酸などが使用可能であるが、耐食性、浴安定性の観点からはりん酸が好ましい。その添加量は特に制限するものではないが、浴安定性を好適にするためにはH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>換算で浴中のクロム酸濃度(CrO<sub>3</sub>換算)の1.2倍以上添加することが有利であり、一方、耐食性を損なわないためにはH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>換算で浴中のクロム酸濃度(CrO<sub>3</sub>換算)の4倍以下とすることが有利である。

これら以外に、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの無機系ゾル、フッ化物などを必要に応じて樹脂クロメート組成物および皮膜中に含有させることができる。特にコロイダルシリカの添加は耐食性や塗料密着性を向上させる効果がある。

金属表面への樹脂クロメート組成物の付着量は金属クロム換算で5~300mg/m<sup>2</sup>であることが好ましい。5~300mg/m<sup>2</sup>の範囲では十分な耐食性が得られ、かつ経済的である。

金属表面へのクロメート処理方法としては、ロールコーティングによる塗布、リングロールによる塗布、浸漬およびエアナイフ絞りによる塗布、バーコーターによる塗布、スプレーによる塗布、刷毛塗りなどの通常の方法が使用可能である。また、塗布後の乾燥も通常の方法でよい。

なお、本発明が適用可能な金属板は、亜鉛めっき鋼板、亜鉛とニッケル、鉄、アルミニウム、クロム、チタン、マグネシウム、マンガンなどの金属との合金め

つき鋼板、アルミニウムまたはアルミニウム合金めっき鋼板、鉛または鉛合金めっき鋼板、錫または錫合金めっき鋼板、さらにはこれらのめっき層に少量の第3金属または／およびシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどの無機物を分散させためっき鋼板、冷延鋼板、熱延鋼板、珪素鋼板、亜鉛または亜鉛合金板、アルミニウムまたはアルミニウム合金板、マグネシウムまたはマグネシウム合金板、チタンまたはチタン合金板、ステンレス板などがある。

II. 本発明は、(a) エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体が水性媒体中に分散した有機重合体エマルジョンと、(b) 水溶性クロム化合物と、(c) 鉛酸を主成分とする樹脂クロメート組成物において、クロム酸水溶液中または／およびクロメート皮膜中で炭素数が3～7のモノカルボン酸を生成する成分の含有量が、該有機重合体重量に対して20重量%以下であることを特徴としている。また、該樹脂クロメート組成物の皮膜を、金属クロム換算で5～300mg/m<sup>2</sup>有する樹脂クロメート処理金属板であることを特徴とする。

前記エチレン系不飽和化合物のうち、炭素数3～7のモノカルボン酸を生成しない成分は、炭素数1、2または8以上であって連鎖異性体を含む1級アルコールから合成されるエステルまたは／およびエーテル、任意の2級アルコールから合成されるエステルまたは／およびエーテル、任意の3級アルコールから合成されるエステルまたは／およびエーテルのうち1種または2種以上から成り、かつ炭素数3～7のモノカルボン酸を生成する成分が炭素数3～7の連鎖異性体を含む1級アルコールから合成されるエステルまたは／およびエーテルであることが好ましい。

また、前記エチレン系不飽和化合物のうち、炭素数3～7のモノカルボン酸を生成しない成分は、アクリル酸エステルまたは／およびメタアクリル酸エステルであることがさらに好適である。

また、有機重合体エマルジョンの体積平均粒径は50～300nmであることが好ましい。50～300nmの範囲であると、特に緻密な樹脂クロメート皮膜が形成され、耐食性やクロム難溶性が優れ、一方、エマルジョンとしての均一分

散性も優れている。なお、ここで言う体積平均粒径は、動的散乱法により測定したもので、例えば、大塚電子製 E L S 8 0 0 を用いて測定可能である。

以下、本発明 (II) を詳述する。本発明者らは、まずクロメート処理浴中およびクロメート処理を施した金属板から発生する腐敗臭の原因を明らかにするため、以下の検討を行った。まず、アクリル酸エステルとして一般に用いられるアクリル酸ブチルを主成分として含有するアクリル系樹脂を用いた樹脂クロメート処理浴を建浴し、亜鉛めっき鋼板を当該処理浴でクロメート処理したのち、処理面同士を重ね合わせて室温で 3 日間放置した。また処理浴を常温で 1 週間放置した。

この結果、処理鋼板、処理浴のいずれからも腐敗臭の発生が認められた。そこで処理鋼板および処理浴中の臭気成分の分析を行ったところ、腐敗臭の原因是酪酸 ( $C = 4$ ) であることが判明した。同様の実験を炭素数 1 ~ 8 のアルコールから合成される他のアクリル酸エステル、すなわちメチルアクリレート ( $C = 1$ )、エチルアクリレート ( $C = 2$ )、プロピルアクリレート ( $C = 3$ )、ペンチルアクリレート ( $C = 5$ )、ヘキシルアクリレート ( $C = 6$ )、ヘプチルアクリレート ( $C = 7$ )、2-エチルヘキシルアクリレート ( $C = 8$ ) を主成分とするアクリル系樹脂を用いた樹脂クロメートについて行ったところ、炭素数 3 ~ 7 のものについてのみ腐敗臭が発生すること、これはそれぞれ対応する低級カルボン酸、すなわち、プロピオン酸 ( $C = 3$ )、吉草酸 ( $C = 5$ )、カプロン酸 ( $C = 6$ ) およびヘプタン酸 ( $C = 7$ ) の生成によるを見いたした。

次にこれらの腐敗臭の浴中および皮膜中での生成反応を解析したところ、臭気発生メカニズムはいずれの場合にも以下のようであることを見いたした。まず、有機重合体中に共重合した成分であるアクリル酸エステルの加水分解により、炭素数 3 ~ 7 の 1 級アルコール、すなわちプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノールが生成する。次にこれらのアルコールが浴中および皮膜中で、クロム酸成分により酸化されて対応する炭素数の低級カルボン酸が生成する。これらの低級カルボン酸が腐敗臭を発生する。

そこで本発明では、炭素数 3 ~ 7 の低級カルボン酸を生成する成分の合計量が

20重量%以下であるような有機重合体を水溶性クロム化合物と混合し、樹脂クロメート組成物とする。合計量がゼロであれば腐敗臭は無く最も好ましいが、10重量%以下であれば腐敗臭はほとんど感じられない。一方、20重量%を越えると腐敗臭が抑制されない。従って、炭素数3～7の低級カルボン酸を生成する成分の合計量が20重量%以下とは本発明ではゼロをも含むものと言う。有機重合体の種類は特に限定するものではないが、エチレン系不飽和化合物であることが好適である。また、有機重合体の水性媒体中の分散方法についても特に限定するものではなく、疎水性成分のみから成り乳化剤により分散させたエマルジョン、疎水性成分と親水性成分から成り乳化剤により分散させたエマルジョン、疎水性成分と親水性成分から成り乳化剤を用いずに分散させたエマルジョンのいずれであってもよい。

次に本発明者らは、金属表面処理ラインにおける連続操業に耐える、安定性に優れた樹脂クロメート組成物を得るために鋭意検討した。その結果、クロメート浴中にりん酸、硫酸、硝酸、塩酸などの鉱酸を添加することが有効であることを見いたした。また、有機重合体がエチレン系不飽和化合物である場合には、親水性成分として水酸基含有成分とエチレン系不飽和カルボン酸成分を含有させ、前者を3重量%未満（ゼロも含む）、両者の合計を10重量%超とすることにより、50°Cでも1ヶ月以上の浴寿命が得られることが分かった。

次に、樹脂クロメート処理金属板のクロム難溶性について調べたところ、有機重合体中の水酸基含有成分の量が多くなるほどクロム溶出量が低下すること、水酸基含有成分が3重量%未満（ゼロも含む）の場合にはエチレン系不飽和カルボン酸成分を30重量%未満とすることによりクロム溶出は十分抑制されることを見いたした。

次に、樹脂クロメート処理金属板の塗料との密着性、特に二次密着性（湿潤耐久性）を良好にするため検討したところ、有機重合体中のエチレン系不飽和カルボン酸成分の量が10重量%を越えれば良好な密着性が得られることが分かった。一方、30重量%を越えると、耐食性、耐アルカリ性が低下する。塗料二次密着

性と耐食性、耐アルカリ性をさらに高度にバランスさせるには、エチレン系不飽和カルボン酸成分を12重量%以上、18重量%以下とすることがより好適である。

以下、上述した各樹脂成分について、さらに詳細に述べる。

本発明に使用可能な有機重合体の種類としては、アクリル酸または/およびメタアクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステル、ビニルエーテル、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル、ハロゲン化ビニルなどのエチレン系不飽和化合物、およびエポキシ、ウレタン、ポリエステルなどがある。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステル、ビニルエーテルについては、これらの合成原料であるアルコールが、加水分解、酸化分解などによりクロム酸浴中に遊離し、さらに酸化され低級カルボン酸となって腐敗臭を発生する可能性があるため、以下を使用する必要がある。

すなわち、炭素数が1、2または8以上であって連鎖異性体を含む1級アルコールから合成されるエステルまたは/およびエーテル、2級アルコールから合成されるエステルまたは/およびエーテル、3級アルコールから合成されるエステルまたは/およびエーテルのうち1種または2種以上である。連鎖異性体とは炭素連鎖の構造の相違から起こる異性体の総称で、1-ブタノールに対する2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノールに対する3-メチル-1-ブタノールと2,2-ジメチル-1-プロパノールがその例である。なお、2級、3級アルコールについては、クロム酸中で酸化されてもカルボン酸をほとんど生成しないことから、炭素数の制限なく使用可能である。

1級アルコールのアルキル基/アリル基の具体例としては、メチル、エチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、オクチル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、ドデシル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、tert-ブチルアミノエチル、ベンジルなどがあり、2級アルコールのアルキル基/アリル基としてはイソプロピル、sec-ブチル、シクロヘキシル、シクロペンテニル、フェニルなど、3級アルコールのアルキル基/アリル基としてはtert-

t-ブチルなどがあげられる。

逆に、腐敗臭の原因となるため有機重合体エマルジョン中に20重量%を越えて含ませることのできない成分とは、炭素数が3~7であって連鎖異性体を含む1級アルコール、すなわちn-プロパノール、n-ブタノール、n-ペントノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノールの直鎖状の1級アルコールおよびイソブタノール、イソペントノールなどの分岐した1級アルコールから生成するエステルまたは/およびエーテルである。

これらの成分は、有機重合体を構成する成分として含有されうるほか、有機重合体の合成の際に副生する残留オリゴマーや残留モノマー、さらには有機重合体エマルジョン中で加水分解により生成するアルコールとしても含有されうる。

以上に該当するエチレン系不飽和化合物成分の具体例を表1に示す。

表 1

番号	分類	単量体成分		クロム酸液中／皮膜中での 加水分解・酸化生成物	備考
		名称	略号		
1	(メタ) アクリル酸 エステル	iso-プロピルアクリレート	i-PA	アセトン	請求 範囲内 の成分
2		sec-ブチルアクリレート	s-BA	メチルエチルケトン	
3		tert-ブチルアクリレート	t-BA	酸化されない	
4		メチルメタアクリレート	MMA	亜酸 (C=1) → 炭酸ガス	
5		2-エチルヘキシルアクリレート	2EHA	2-エチルヘキサン酸 (C=8)	
6		ラウリルメタアクリレート	LMA	ラウリル酸 (C=12)	
7		n-プロピルアクリレート	n-PA	プロピオン酸 (C=3)	
8		n-ブチルアクリレート	n-BA	酪酸 (C=4)	
9		n-ペンチルアクリレート	n-PnA	吉草酸 (C=5)	
10		n-ヘキシルアクリレート	n-HxA	カプロン酸 (C=6)	
11		n-ヘプチルアクリレート	n-HpA	ヘプタン酸 (C=7)	
12		エチルアクリレート	EA	酢酸 (C=2)	
13	カルボン酸 ビニルエステル	オクチル酸ビニル	VOC	カプリル酸 (C=8)	請求 範囲内 の成分
14	ビニルエーテル	2-エチルヘキシルビニルエーテル	2EHV	2-エチルヘキサン酸 (C=8)	
15	その他	ステレン	St	酸化されない	
16		アクリルアミド	AAD	"	

\* 20wt%以下ならば含有可

有機重合体は、疎水性成分のみから成り乳化剤により分散させたエマルジョン、疎水性成分と親水性成分から成り乳化剤により分散させたエマルジョン、疎水性成分と親水性成分から成り乳化剤を用いずに分散させたエマルジョンのいずれであってもよい。

有機重合体のエチレン系不飽和カルボン酸成分としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などのエチレン系不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのエチレン系不飽和ジカルボン酸と、それらのカルボン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などの中から選ばれた1種または2種以上を使用できるが、好ましくはアクリル酸、または／およびメタアクリル酸である。

有機重合体中の水酸基含有成分としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、アクリル酸2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)エチル、(メタ)アクリル酸2, 3-ジヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-クロル-2-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類、アリルアルコール類、およびN-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチロール(メタ)アクリルアミドなどのアルコールアミド類の還元性水酸基を有するモノマー、および酸性溶液中で水酸基と同様な反応性を期待できるグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 $\beta$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基を有するモノマー、アクリロレインなどのアルデヒド基を含有するモノマーなどから選ばれた1種または2種以上が使用可能であるが、特に好ましくは(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、または／およびグリシジル(メタ)アクリレートである。なお、上記(メタ)は、メタまたは／およびメタを有しないものをも表している。

水性媒体中における有機重合体の固形分濃度は、安定な分散を妨げない範囲内で適宜選択できるが、通常は5～50重量%程度でよい。

III. 本発明は (a) エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体が水性媒体中に分散した有機重合体エマルジョンと、(b) 水溶性クロム化合物と、(c) 鉱酸と (d) 水溶性または/および水分散性添加物を主成分とする樹脂クロメート組成物において、(a) と (d) の混合物から作成される有機薄膜の最低成膜温度が 20 °C 以下であって、かつ有機重合体 (a) だけから作成される有機薄膜の最低成膜温度よりも 2 °C 以上低いことを特徴としている。また、該樹脂クロメート組成物の皮膜を、金属クロム換算で 5 ~ 300 mg/m<sup>2</sup> 有する樹脂クロメート処理金属板であることを特徴とする。

前記 (d) の水溶性または/および水分散性添加物は、炭素数 8 以上のモノカルボン酸化合物、その誘導体、任意のポリカルボン酸化合物、その誘導体、繰り返し単位の数が 2 ~ 20 の任意の不飽和カルボン酸のオリゴマー、アミド系または環状カーボネート系の構造をもつ水溶性有機溶媒のうち 1 種または 2 種以上からなり、該添加物の含有量が前記有機重合体 (a) の全重量に対して合計 20 重量% 以下であることが好ましい。

以下、本発明 (III) を詳述する。本発明者らは、樹脂クロメート処理金属板の耐食性、特に加工部での耐食性や塗料二次密着性、クロム難溶性などを向上させるために鋭意検討を行った。その結果、有機重合体エマルジョンに水溶性または/および水分散性添加物を加えた混合物から作成される有機薄膜の最低成膜温度が 20 °C 以下であって、かつ有機重合体 (a) 単独で作成される有機薄膜の最低成膜温度よりも 2 °C 以上低い場合には、これらの混合物と水溶性クロム化合物と鉱酸を主成分とする樹脂クロメート組成物の皮膜を有する金属板は、前記の性能に優れることを見いだした。有機薄膜の最低成膜温度が 20 °C を越えると、クロメート処理金属板が室温で加工を受けた場合の加工部耐食性が劣る。また、(d) の添加による最低成膜温度の低下が 2 °C 未満では加工部耐食性の向上効果が顕著でない。

本発明に使用可能な水溶性または/および水分散性添加物は、有機重合体エマルジョンと混合した場合の最低成膜温度が前記を満たすものであれば特に限定し

ないが、例えば、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸などの炭素数 8 以上のモノカルボン酸化合物；シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、タルトロン酸などのジカルボン酸化合物；マロン酸ジエチルエステル、グルタル酸ジメチルエステル、グルタル酸ジイソプロピルエステルなどのジカルボン酸のアルキルエステル誘導体；リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの水酸基含有ポリカルボン酸化合物；グルタミン酸などのアミノ基含有ポリカルボン酸化合物；またアクリル酸、メタアクリル酸などのうち 1 種または 2 種以上からなるオリゴマーであって繰り返し単位の数が 2 ~ 20 のもの；さらにジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系有機溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート系有機溶媒などが使用可能である。

添加物の含有量については、有機重合体の全重量に対して 20 重量% 以下であることが好ましい。20 重量% を越えると、有機重合体の優れた性能がむしろ損なわれて、耐食性、均一外観、組成物の浴安定性などが劣化する。

なお、有機薄膜の最低成膜温度は以下のように、Piotzman の考案した温度勾配法を利用して決定した。アルミ板の両端を直角に折り曲げ、一方の端を -20 °C の低温槽に、他端を 20 °C の高温槽に入れて、アルミ板上に温度勾配をつける。板の各点の温度は、板の横に一定の間隔で穴を開けて熱電体を差し込んで測定した。温度が安定したところで板表面に、有機重合体エマルジョンに水溶性または／および水分散性添加物を加えた混合物を塗布乾燥させ、成膜して透明な部分と成膜せずに白化した部分との境界を判定する。その境界位置の板温を測定して最低成膜温度とした。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 4 の平板耐食性とクロム溶出性の結果を示すグラフである。

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

##### (1) カルボン酸、水酸基含有エマルジョンの合成

脱イオン水 400 部（重量部、以下同じ）を反応槽に入れて液温度 60 °C に上昇させ、これを表 2 に示す A～Z の共重合割合のモノマー混合物 400 部と、過硫酸アンモニウム 4 部を脱イオン水 96 部に溶解した液と、酸性亜硫酸ソーダ 4 部を脱イオン水 96 部に溶解した液とを同時並行に 2 時間で終了するように攪拌しながら滴下した後、引き続き 60 °C にて 3 時間攪拌しながら重合反応を行ってカルボン酸、水酸基含有エマルジョンを合成した。なおエマルジョンの体積平均粒径は 120～280 nm の範囲であった。

## （2）樹脂クロメート組成物

部分還元クロム酸（還元率 40 %）を CrO<sub>3</sub> 换算で 30 g / 1、りん酸を H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 换算で 45 g / 1、表 2 に示す有機重合体エマルジョンを固形分で 180 g / 1 含有する樹脂クロメート組成物を建浴した。また、比較のため樹脂を含まない浴も用いた。

表 2

番号	共重合割合 (重量 %)				有機重合体Tg (°C)	備考
	水酸基含有単量体	カルボン酸含有単量体	Tgの高い単量体	Tgの低い単量体		
A	HEA=0.3 GMA=0.2	MAA = 14	St = 15.5	n-BA = 70	-22	本発明例
B	なし	AA = 11	MMA = 20	EA = 69	7	
C	HEMA=2.9	MAA = 14	MMA = 14 St = 15	n-BA = 54.1	-1	
D	HEA=2.5	MAA = 29	MMA = 15	n-BA=53.5	1	
E	なし	MAA = 14	なし	n-BA = 86	-39	
F	HEA= 1	MAA = 14	MMA = 44	n-BA = 41	20	
V	HEA=2.5	MAA = 10	MMA = 7.5 St = 10	EA = 70	5	比較例
W	HEMA= 1	AA = 30	MMA = 19	n-BA = 50	4	
X	HEA= 3	AA = 14	MMA = 13	n-BA = 70	-25	
Y	GMA=0.2 HEA=0.3	MAA = 11	St = 7.5	2EHA = 15 n-BA = 67	-41	本発明例
Z	なし	MAA = 25	MMA = 33 St = 1	n-BA = 41	22	

Tg : ガラス転移温度  
 MMA : メタクリル酸メチル  
 St : スチレン  
 MAA : メタアクリル酸  
 HEA : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル  
 HEMA : メタアクリル酸 2-ヒドロキシエチル  
 GMA : メタクリル酸グリシジル  
 n-BA : アクリル酸ブチル  
 EA : アクリル酸エチル  
 AA : アクリル酸  
 2EHA : アクリル酸 2-エチルヘキシル

### ・(3) 金属板の種類

クロメート処理を行う金属板として、以下を用いた。

E G : 電気亜鉛めっき鋼板(めっき付着量 20 g/m<sup>2</sup>)

G I : 溶融亜鉛めっき鋼板(めっき付着量 90 g/m<sup>2</sup>)

S Z : 溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板(めっき付着量 120 g/m<sup>2</sup>、A L/Z n = 5/95)

G A : 合金化溶融亜鉛めっき鋼板(めっき付着量 45 g/m<sup>2</sup>、F e/Z n = 15/85)

A L : 溶融アルミニウムめっき鋼板(めっき付着量 120 g/m<sup>2</sup>)

### (4) クロメート処理方法

ロールコーティングを使用し到達板温 60°C で乾燥した。付着量は金属Cr換算で 3~300 mg/m<sup>2</sup> とした。

### ・(5) エージング

樹脂クロメート処理皮膜は常温でも時間とともに徐々に成膜性が向上してゆく。これを勘案して、40°Cで3日間エージングを行い、成膜を完了させた。

### (6) 性能評価方法

以下の項目について性能評価を行った。

1) 溶安定性: 樹脂クロメート組成物を 50°C の乾燥機に入れて、ゲル化・沈降・分離などの異常が発生するまでの日数を記録した。

2) 平板耐食性: サンプルに 5%、35°C の塩水を噴霧した後の錆発生面積率を調べた。なお、噴霧時間は E G が 7 日、G I、S Z、G A が 10 日、A L が 15 日で、いずれも白錆発生面積率を測定した。

◎ 錆発生なし

○ 錆発生率 5%未満

△ 錆発生率 5%以上、20%未満

× 錆発生率 20%以上

3) 加工部耐食性: サンプルをエリクセン加工により高さ 7 mm とし、2) と

同様に塩水噴霧試験を行った後、加工部の錆発生面積率を調べた。試験期間は、EG、GI、SZ、GAが3日、ALが5日でいずれも白錆発生面積率を測定した。

- ◎ 錆発生なし
- 錆発生率 5 %未満
- △ 錆発生率 5 %以上、20 %未満
- × 錆発生率 20 %以上

4) クロム溶出性：サンプルを沸騰水に30分浸漬し、その前後でのクロム付着量の変化率を調べた。

- ◎  $\Delta C_r < 5 \%$
- $5 \% \leq \Delta C_r < 10 \%$
- △  $10 \% \leq \Delta C_r < 20 \%$
- ×  $20 \% \leq \Delta C_r$

5) 塗料密着性：サンプルにメラミンアルキド塗料を20  $\mu\text{m}$  塗布、乾燥したのち、沸騰水に30分浸漬した。ただちに基盤目試験 (1 mm 基盤  $10 \times 10$ 、テープ剥離) により塗膜の剥離面積率を調べた。

- ◎ 剥離率 5 %未満
- 剥離率 5 %以上、10 %未満
- △ 剥離率 10 %以上、20 %未満
- × 剥離率 20 %超

6) 耐アルカリ性：サンプルにpH 10の弱アルカリ性脱脂液を3分間スプレーした前後でのクロム付着量の変化を調べた。

- ◎  $\Delta C_r < 5 \%$
- $5 \% \leq \Delta C_r < 10 \%$
- △  $10 \% \leq \Delta C_r < 20 \%$
- ×  $20 \% \leq \Delta C_r$

7) 色調：サンプルの黄色度YIを色差計で測定した。YIが小さいほど、白

色均一外観を呈する。

◎  $YI < -1.0$

○  $-1 \leq YI < 1$

△  $1 \leq YI < 5$

×  $5 \leq YI$

8) 耐指紋性: サンプルに親指を押しつけ、指紋の目立ち具合を目視で評価した。

◎ 指紋の跡が全く判別できない

○ 指紋の跡がかすかに見える

△ 指紋の跡が容易に見分けられる

× 指紋の跡が遠目にも目立つ

結果を表3に示す。表より明らかなように本発明は浴安定性、平板耐食性、加工部耐食性、クロム溶出性、塗料密着性、耐アルカリ性、色調、耐指紋性のいずれにおいても優れている。

表 3

番号	サンプル仕様			性能評価結果								備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	浴安定性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	
1	A	EG	30	30<	○	◎	○	○	○	◎	○	本発明例
2	B	EG	30	30<	○	○	○	△	○	◎	○	
3	C	EG	30	30	○	○	○	○	○	○	○	
4	D	EG	30	30<	○	○	○	◎	△	○	○	
5	A	GI	30	30<	◎	◎	○	○	○	○	○	
6	A	SZ	30	30<	◎	○	○	○	○	○	○	
7	A	AL	30	30<	◎	○	○	○	○	○	○	
8	A	GA	30	30<	◎	◎	△	◎	○	○	○	
9	A	EG	5	30<	△	△	○	○	○	○	○	
10	A	EG	100	30<	◎	◎	○	○	○	○	○	
11	A	EG	300	30<	◎	◎	○	○	○	○	△	
12	なし	EG	30	30<	○	○	×	△	×	○	○	比較例
13	V	EG	30	30<	○	○	○	×	○	○	○	
14	W	EG	30	30<	△	×	○	◎	×	○	○	
15	X	EG	30	22	○	△	◎	○	○	○	○	
16	A	EG	3	30<	×	×	○	○	○	○	△	

## 実施例 2

### (1) カルボン酸、水酸基含有エマルジョンの合成

実施例 1 と同様の方法により、表 2 に示すカルボン酸、水酸基含有エマルジョンを合成した。

### (2) 樹脂クロメート組成物

部分還元クロム酸（還元率 55%）を CrO<sub>3</sub> 换算で 20 g / 1、りん酸を H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 换算で 45 g / 1、表 2 の有機重合体エマルジョンを固形分で 80 g / 1、コロイダルシリカを SiO<sub>2</sub> 换算で 35 g / 1 含有する樹脂クロメート組成物を建浴した。また、比較のため樹脂を含まない浴も用意した。

### (3) 金属板の種類

実施例 1 と同様に、EG、GI、SZ、GA、AL を用いた。

### (4) クロメート処理方法

金属板を樹脂クロメート浴に浸漬後、エアナイフにより付着量が金属 Cr 换算で 30 mg / m<sup>2</sup> となるように調整し、到達板温 60 °C で乾燥した。膜厚は約 0.4 μm であった。

### (5) 性能評価方法

実施例 1 と同様に行った。

結果を表 4 ～表 8 に示す。いずれのめっき鋼板においても本発明は優れた性能を示している。

表 4

番号	サンプル仕様			性能評価結果								備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	浴安定性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	
1	A	EG	30	30<	○	○	○	○	○	◎	◎	本発明例
2	B	EG	30	30<	○	○	○	△	○	◎	◎	
3	C	EG	30	30	○	○	◎	○	○	◎	◎	
4	D	EG	30	30<	○	○	◎	◎	△	◎	◎	
5	E	EG	30	30<	○	○	○	△	○	◎	△	
6	F	EG	30	30<	○	△	○	○	○	○	◎	
7	なし	EG	30	30<	○	○	×	△	×	○	○	比較例
8	V	EG	30	30<	○	○	◎	×	○	◎	◎	
9	W	EG	30	30<	△	×	○	◎	×	◎	◎	
10	X	EG	30	16	○	△	◎	○	○	◎	◎	

表 5

番号	サンプル仕様			性能評価結果								備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	浴安定性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	
1	A	GI	30	30<	◎	◎	○	○	○	◎	◎	本発明例
2	B	GI	30	30<	◎	◎	○	△	○	◎	◎	
3	C	GI	30	30	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	
4	D	GI	30	30<	◎	◎	○	◎	△	◎	◎	
5	E	GI	30	30<	◎	◎	○	△	○	◎	△	
6	F	GI	30	30<	◎	◎	○	○	○	◎	◎	
7	なし	GI	30	30<	○	△	×	×	×	○	○	
8	V	GI	30	30<	◎	◎	○	×	○	◎	◎	
9	W	GI	30	30<	○	△	○	◎	×	◎	◎	
10	X	GI	30	16	◎	○	◎	○	○	◎	◎	

表 6

番号	サンプル仕様			性能評価結果								備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	浴安定性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	
1	A	SZ	30	30<	◎	○	○	○	○	◎	◎	本発明例
2	B	SZ	30	30<	◎	○	○	△	○	◎	◎	
3	C	SZ	30	30<	◎	○	◎	○	○	◎	◎	
4	D	SZ	30	30<	◎	○	○	◎	△	◎	◎	
5	E	SZ	30	30<	◎	○	○	△	○	◎	△	
6	F	SZ	30	30<	◎	○	○	○	○	○	◎	
7	なし	SZ	30	30<	○	△	×	×	×	○	○	
8	V	SZ	30	30<	◎	○	○	×	○	◎	◎	
9	W	SZ	30	30<	○	×	○	◎	×	◎	◎	
10	X	SZ	30	16	◎	○	◎	○	○	◎	◎	

表 7

番号	サンプル仕様			性能評価結果								備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	浴安定性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	
1	A	GA	30	30<	◎	◎	△	◎	○	◎	◎	本発明例
2	B	GA	30	30<	◎	◎	△	○	○	◎	◎	
3	C	GA	30	30<	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	
4	D	GA	30	30<	◎	◎	△	◎	△	◎	◎	
5	E	GA	30	30<	◎	◎	△	○	○	◎	△	
6	F	GA	30	30<	◎	◎	△	◎	○	◎	◎	
7	なし	GA	30	30<	○	△	×	△	×	○	○	比較例
8	V	GA	30	30<	◎	◎	△	×	○	◎	◎	
9	W	GA	30	30<	○	△	△	◎	×	◎	◎	
10	X	GA	30	16	◎	○	○	○	○	◎	◎	

表 8

番号	サンプル仕様			性能評価結果								備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	浴安定性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	
1	A	AL	30	30<	◎	○	○	○	○	○	○	本発明例
2	B	AL	30	30<	◎	○	○	△	○	○	○	
3	C	AL	30	30<	◎	○	◎	○	○	○	○	
4	D	AL	30	30<	◎	○	○	◎	△	○	○	
5	E	AL	30	30<	◎	○	○	△	○	○	△	
6	F	AL	30	30<	◎	○	○	○	○	○	○	
7	なし	AL	30	30<	○	△	×	×	×	○	○	比較例
8	V	AL	30	30<	◎	○	○	×	○	○	○	
9	W	AL	30	30<	○	×	○	◎	×	○	○	
10	X	AL	30	16	◎	○	◎	○	○	○	○	

### 実施例 3

#### (1) カルボン酸、水酸基含有エマルジョンの合成

表2のエマルジョンより選択して用いた。

#### (2) 樹脂クロメート組成物

部分還元クロム酸（還元率70%）をCrO<sub>3</sub>換算で30g/1、りん酸をH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>換算で70g/1、有機重合体エマルジョンを固体分で75g/1、さらにコロイダルシリカをSiO<sub>2</sub>換算で10g/1含有する樹脂クロメート組成物を建浴した。

#### (3) 金属板の種類

実施例1と同様に、GIを用いた。

#### (4) クロメート処理方法

ロールコーテーを使用して付着量が金属Cr換算で30mg/m<sup>2</sup>となるよう調整し、到達板温60～90°C乾燥した。膜厚は約0.3μmであった。

#### (5) 性能評価方法

実施例1と同様に行った。ただし、以下の評価項目をつけ加えた。

1) 成膜性：クロメート処理を施し、所定温度で乾燥した金属板の処理面を爪でこすり、皮膜が剥離するかどうかを目視で確認した。

○ 剥離なし

△ 一部剥離が認められる

× 全体的に剥離が起こる

結果を表9に示す。板温90°C未満で乾燥する場合には、有機重合体をT<sub>g</sub>totalが-40°C以上、20°C以下であることが好ましい。

表 9

番号	サンプル仕様			性能評価結果									
	有機重合体		金属板	乾燥板温 (°C)	浴安定性 (日)	成膜性	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性
	種類	Tg total (°C)											
1	なし		GI	60	30<	○	○	△	×	×	×	○	○
2	E	-39	GI	60	30<	○	◎	○	○	△	○	◎	△
3	F	20	GI	60	30<	○	◎	○	○	○	○	◎	◎
4	Y	-41	GI	60	30<	○	◎	○	○	△	○	◎	×
5	Z	22	GI	60	30<	△	○	△	△	○	○	◎	◎
6	Y	-41	GI	85	30<	○	◎	○	○	△	○	◎	△
7	Z	22	GI	85	30<	△	○	△	△	○	○	◎	◎
8	E	-39	GI	90	30<	○	◎	○	○	△	○	◎	○
9	F	20	GI	90	30<	○	◎	○	○	○	○	◎	◎
10	Y	-41	GI	90	30<	○	◎	○	○	△	○	◎	○
11	Z	22	GI	90	30<	○	◎	○	○	○	○	◎	◎
12	なし		GI	90	30<	○	○	△	×	×	△	○	○

#### 実施例 4

##### (1) カルボン酸、水酸基含有エマルジョン合成

表2に示すエマルジョンBを合成した。ただし、反応液温度、重合触媒量を適宜変化させることにより、エマルジョンの体積平均粒径を120～480nmの範囲で変化させた。

##### (2) 樹脂クロメート組成物

部分還元クロム酸（還元率30%）をCrO<sub>3</sub>換算で9g/1、りん酸をH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>換算で18g/1、有機重合体エマルジョンを固体分で45g/1、コロイダルシリカをSiO<sub>2</sub>換算で15g/1含有する樹脂クロメート組成物を建浴した。

##### (3) 金属板の種類

EGを用いた。

##### (4) クロメート処理方法

金属板にスプレーで樹脂クロメート組成物を塗布後、エアナイフにより付着量が金属Cr換算で30mg/m<sup>2</sup>となるように調整し、到達板温100°Cで乾燥した。膜厚は約0.5μmであった。

##### (5) 性能評価方法

実施例1と同様にして、平板耐食性とクロム溶出性を調べた。

結果を図1に示す。エマルジョンの体積平均粒径が300nm以下の場合に、優れた平板耐食性とクロム難溶性を示すことが分かる。

#### 実施例 5

##### (1) カルボン酸、水酸基含有エマルジョンの合成

表10に示す有機重合体A、Bを合成した。体積平均粒径は100～280nmの範囲であった。

表 1 0

重合体名	記号	共重合割合 (重量 %)								重合体のTg (°C)	
		カルボキシル基含有单量体		水酸基含有单量体		Tgの高い单量体		Tgの低い单量体			
		单量体	割合	单量体	割合	单量体	割合	单量体	割合		
A	A-1	MAA	20			MMA	20	n-BA	60	-8	
	A-2	MAA	30			MMA	20	n-BA	50	+8	
	A-3	AA	20			MMA	20	n-BA	60	-10	
	A-4	AA	30			MMA	20	n-BA	50	+4	
	A-5	MAA	50			MMA	20	n-BA	30	+45	
B	B-1			HEA	3	MMA	40	n-BA	57	-8	
	B-2			HEA	5	MMA	40	n-BA	55	-7	
	B-3			HEA	10	MMA	40	n-BA	50	-5	

MAA : メタクリル酸

AA : アクリル酸

HEA : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

MMA : メタクリル酸メチル

n-BA : アクリル酸ブチル

## (2) 樹脂クロメート組成物

でんぶんによる部分還元クロム酸をCrO<sub>3</sub>、換算で30g／1、りん酸をH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、換算で60g／1、有機重合体エマルジョンA、Bをあわせて固形分で100g／1含有する樹脂クロメート組成物を建浴した。建浴方法は、まず部分還元クロム酸とりん酸を十分混合したのち、有機重合体(A)を加えて十分攪拌し、最後に有機重合体(B)を加えて攪拌して処理浴とした。また、比較のために有機重合体を含まない浴を用意した。

## (3) 金属板の種類

GI、EG、SZ、ALおよび冷延鋼板(CR)を用いた。

## (4) クロメート処理方法

ロールコーテーを使用して処理し、到達板温100°Cで乾燥した。

## (5) 性能評価方法

実施例1と同様に行った。但し、CRについては、平板耐食性が塩水噴霧5日、加工部耐食性が塩水噴霧3日でいずれも赤錆発生面積率を調べた。

結果を表11に示す。本発明は浴安定性、平板耐食性、加工部耐食性、クロム難溶性、塗料密着性、耐アルカリ性、外観品位、耐指紋性の何れにおいても優れている。

表 11

番号	サ ン プ ル 仕 様			性 能 評 価 結 果										備 考
	A	B	有機重合体 单量体組成(重量%)	C <sup>r</sup> <sub>付着量</sub> mg/m <sup>2</sup>	溶着性 (日)	金属板	平板	加工部	クロム	塗料	耐アルカリ性	品位	外観	耐指紋性
1 (50)	A-1 (50)	B-1 MMA:10. n-BA:58.5	HEA :1.5	60	40<	EG G1	○ ○							
2 (75)	A-1 (25)	B-1 MMA:25. n-BA:59.25	HEA :0.75	60	40<	EG, SZ, AL G1	○ ○							
3 (90)	A-1 (10)	B-1 MMA:22. n-BA:59.7	HEA :0.3	60	40<	EG G1	○ ○							
4 (50)	A-1 (50)	B-2 MMA:10. n-BA:57.5	HEA :2.5	60	35	EG G1	○ ○							
5 (50)	A-2 (50)	B-1 MMA:15. n-BA:53.5	HEA :1.5	60	40<	EG, SZ, AL G1	○ ○							
6 (80)	A-2 (20)	B-1 MMA:24. n-BA:51.4	HEA :0.6	60	40<	EG, SZ, AL G1	○ ○							
7 (90)	A-2 (10)	B-2 MMA:22. n-BA:50.5	HEA :0.5	60	35	EG G1	○ ○							
8 (60)	A-3 (40)	B-1 AA :12. MMA:28. n-BA:58.8	HEA :1.2	60	40<	CR	○	○	○	○	○	○	○	○ 明
9 (70)	A-3 (30)	B-1 AA :14. MMA:26. n-BA:59.1	HEA :0.9	60	40<	SZ, AL	○	○	○	○	○	○	○	○ 例
10 (50)	A-4 (50)	B-2 MMA:15. n-BA:52.5	HEA :2.5	60	35	EG G1	○ ○							
11 (30)	A-1 (70)	B-1 MMA: 6. n-BA:57.9	HEA :2.1	60	30	EG G1	△ △							
12 (50)	A-2 (50)	B-3 MMA:15. n-BA:50	HEA :5	60	7	EG G1	△ △							
13 なし	なし	なし	なし	なし	なし	EG G1	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	△ △	△ △	△ △

## 実施例 6

### (1) 有機重合体エマルジョンの合成

表12の1～9に示すような主成分で構成された有機重合体を以下の手順でアクリル酸と共に重合させた。表中複数の成分が標記されている場合にはそれぞれなど量用いた。脱イオン水500部を反応槽に入れて、液温度を60°Cに上昇させ、これに表12の1～9に示すモノマーとアクリル酸の混合物300部と、過硫酸アンモニウム3部（脱イオン水97部に溶解）、酸性亜硫酸ソーダ3部（脱イオン水97部に溶解）とを同時並行に2時間で終了するように攪拌しながら滴下した後、引き続き60°Cにて3時間攪拌しながら重合反応を行ってエマルジョンを合成した。

一方、表12の10～13については、乳化剤を用いて以下の手順で合成した。脱イオン水494部に乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ6部を溶解した水溶液を入れて液温度を60°Cに上昇させ、これに表12の10～13に示すモノマー300部と、過硫酸アンモニウム3部（脱イオン水97部に溶解）、酸性亜硫酸ソーダ3部（脱イオン水97部に溶解）とを同時並行に2時間で終了するように攪拌しながら滴下した後、引き続き60°Cにて3時間攪拌しながら重合反応を行ってエマルジョンを合成した。

表12の14～31は、1、2、6と同じ有機重合体を用いているが、樹脂クロメート組成物を塗布した金属板が異なる。

### (2) 樹脂クロメート組成物

無水クロム酸（還元率0%）をCrO<sub>3</sub>、換算で15g/1、りん酸をH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、換算で18g/1、有機重合体エマルジョンを固体分で75g/1含有する樹脂クロメート組成物を建浴した。

### (3) 金属板の種類

EG、GI、SZ、CRおよびアルミニウム板（A）、チタン板（TI）、珪素鋼板（SI）を用いた。大きさは180mm×300mmとした。

### (4) クロメート処理方法

金属板を表面清浄したのち、樹脂クロメート浴に浸漬し、エアナイフにより付着量が金属Cr換算で40mg/m<sup>2</sup>となるよう処理し、到達板温60°Cで乾燥した。膜厚は約0.5μmであった。

#### (5) 金属板の腐敗臭の官能検査

クロメート処理後の金属板を、処理面同士が接触するように20枚ずつ重ね合わせ、この四隅を万力で固定して、室温で1週間放置した。このうち万力をはずし、処理面を開いた直後に、10人の被験者により腐敗臭の有無を調べ、以下の基準で判定した。

○：腐敗臭を感じた人が2人未満

△：腐敗臭を感じた人が2人以上5人未満

×：腐敗臭を感じた人が5人以上

#### (6) 樹脂クロメート組成物中の臭気成分の定量と腐敗臭の官能検査

樹脂クロメート液を100mlとり、これを50°Cで1週間保存した後、浴中成分をガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)で定量分析した。また、10人の被験者により腐敗臭の有無を調べた。判定基準は(5)と同様である。

結果を表12、13に示す。表12は表13の番号1～13の浴中低級カルボン酸生成量を分析した結果である。いずれの金属板においても、炭素数3～7の1級アルコールから合成される単量体成分が有機重合体中に含まれる場合には、腐敗臭を発生している。また、これらについては、クロメート浴中においても、それぞれに対応する低級モノカルボン酸の生成が認められ、かつ浴が腐敗臭を発生していた。

表 1 2

番号	金属板の種類	有機重合体の水溶液中での分散方法	有機重合体の主成分*	金属板の腐敗臭
1	E G	親水性モノマーと共重合	i - PA, 2 EHA	○
2			s - BA, 2 EHA	○
3			s - BA, t - BA	○
4			i - PA, MMA	○
5			i - PA, St, EA	○
6			n - BA, MMA	×
7			n - PA, n - PnA, MMA	×
8			n - HxA, n - HpA	×
9			AAD, 2 EHA, s - BA	○
10			V Oc	○
11	乳化剤を添加して分散		2 EHV	○
12			LMA, i - PA	○
13			LMA, t - BA	○
14	G I		i - PA, 2 EHA	○
15			s - BA, 2 EHA	○
16			n - BA, MMA	×
17	S Z		i - PA, 2 EHA	○
18			s - BA, 2 EHA	○
19			n - BA, MMA	×
20	C R		i - PA, 2 EHA	○
21			s - BA, 2 EHA	○
22			n - BA, MMA	×
23	A		i - PA, 2 EHA	○
24			s - BA, 2 EHA	○
25			n - BA, MMA	×
26	T I		i - PA, 2 EHA	○
27			s - BA, 2 EHA	○
28			n - BA, MMA	×
29	S I		i - PA, 2 EHA	○
30			s - BA, 2 EHA	○
31			n - BA, MMA	×

\* 表 1 の略号に対応

表 1 3

番号	有機重合体の主成分 <sup>*1</sup>	低級カルボン酸の浴中生成量 <sup>*2</sup>					浴の腐敗臭
		プロピオノ酸	酪酸	吉草酸	カプロン酸	ヘプタン酸	
1	i-PA, 2EHA	-	-	-	-	-	○
2	s-BA, 2EHA	-	-	-	-	-	○
3	s-BA, t-BA	-	-	-	-	-	○
4	i-PA, MMA	-	-	-	-	-	○
5	i-PA, St, EA	-	-	-	-	-	○
6	n-BA, MMA	-	+	-	-	-	×
7	n-PA, n-PnA, MMA	+	-	+	-	-	×
8	n-HxA, n-HpA	-	-	-	+	+	×
9	AAD, 2EHA, s-BA	-	-	-	-	-	○
10	VOC	-	-	-	-	-	○
11	2EHV	-	-	-	-	-	○
12	LMA, i-PA	-	-	-	-	-	○
13	LMA, t-BA	-	-	-	-	-	○

\*1 : 表1の略号に対応

\*2 - : GC-MSによる検出量がバックグラウンドのノイズレベル

+ : GC-MSによる検出量がバックグラウンドのノイズレベル  
の10倍以上

## 実施例 7

### (1) 有機重合体の合成

表 14、15 に示す有機重合体を乳化剤を用いずに重合した。合成法は実施例 6 の番号 1 ~ 9 と同様の手順で行った。

### (2) 樹脂クロメート組成物

部分還元クロム酸（還元率 50%）を CrO<sub>3</sub> 换算で 20 g / 1、りん酸を H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 换算で 40 g / 1、有機重合体エマルジョンを固形分で 100 g / 1、コロイダルシリカを SiO<sub>2</sub> 换算で 33 g / 1 含有する樹脂クロメート組成物を建築した。

### (3) 金属板の種類

EG を用いた。

### (4) クロメート処理方法

リバースコーティングを用いて、付着量が金属 Cr 换算で 50 mg / m<sup>2</sup> となるよう処理し、到達板温 60 °C で乾燥した。膜厚は約 0.7 μm であった。

### (5) 性能評価方法

実施例 1 および実施例 6 と同様にして、以下の項目について評価した。ただし、

( ) 内は前記の実施例との相違点である。

金属板の臭気、浴安定性、平板耐食性（塩水噴霧期間 8 日）、加工部耐食性（塩水噴霧期間 4 日）、クロム溶出性、塗料二次密着性、耐アルカリ性、色調、耐指紋性

結果を表 16 に示す。表より明らかなように、本発明品は上記のいずれの性能にも優れている。

表 1 4

記 号	有機重合体の組成 (wt%)			Tg (°C)	備 考
	臭気に関わる成分 *1	カルボン酸 成分 *2	水酸基含有 成分 *3		
A'	i-PA 88	MAA 12	なし	6.2	本発明例
B'	i-PA 85	MAA 15	なし	9.2	"
C'	i-PA 80	MAA 20	なし	14.2	"
D'	i-PA 95	MAA 5	なし	-0.3	比較例
E'	2 EHA 10 i-PA 78	MAA 12	なし	-5.5	本発明例
F'	2 EHA 19 i-PA 69	MAA 12	なし	-15.4	"
G	2 EHA 19 i-PA 66	MAA 15	なし	-12.9	"
H	2 EHA 19 i-PA 61	MAA 20	なし	-8.6	"
I	2 EHA 19 i-PA 51	MAA 29.9	なし	0.4	"
J	2 EHA 19 i-PA 46	MAA 35	なし	5.1	比較例
K	2 EHA 19 i-PA 65	MAA 15	HEA 1.0	-13.1	本発明例
L	2 EHA 19 i-PA 64	MAA 15	HEA 2.0	-13.2	"
M	2 EHA 19 i-PA 63	MAA 15	HEA 2.9	-13.3	"
N	2 EHA 19 i-PA 61	MAA 15	HEA 5.0	-13.4	比較例
O	LMA 20 i-PA 65	AA 15	なし	-8.6	本発明例
P	LMA 20 t-BA 65	AA 15	なし	19.9	"
Q	LMA 40 St 45	AA 15	なし	10.7	"
R	LMA 40 MMA 45	AA 15	なし	12.0	"
S	2 EHA 30 s-BA 60	MAA 10.1	なし	-36.8	"
V'	s-BA 95	MAA 5	なし	-17.1	比較例
W'	s-BA 90	MAA 10	なし	-12.1	本発明例
X'	s-BA 85	MAA 15	なし	-6.8	"
Y'	s-BA 80	MAA 20	なし	-1.4	"
Z'	s-BA 70	MAA 29.9	なし	10.0	"

\*1 略号は表 1 参照

\*2 MAA : メタアクリル酸 AA : アクリル酸

\*3 HEA : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

表 1 5

記 号	有機重合体の組成 (w1%)			Tg (°C)	備 考
	臭気に関わる成分 *1	カルボン酸 成分 *2	水酸基含有 成分 *3		
AA	2 EHA 5 s-BA 83	MAA 12	なし	-14.5	本発明例
AB	2 EHA 5 s-BA 80	MAA 15	なし	-11.6	"
AC	2 EHA 5 s-BA 77	MAA 18	なし	-8.4	"
AD	2 EHA 10 s-BA 78	MAA 12	なし	-18.9	"
AE	2 EHA 10 s-BA 75	MAA 15	なし	-16.1	"
AF	2 EHA 10 s-BA 72	MAA 18	なし	-13.0	"
AG	2 EHA 15 s-BA 73	MAA 12	なし	-23.1	"
AH	2 EHA 15 s-BA 70	MAA 15	なし	-20.4	"
AI	2 EHA 15 s-BA 67	MAA 18	なし	-17.4	"
AJ	2 EHA 15 s-BA 65	MAA 20	なし	-15.5	"
AK	2 EHA 15 s-BA 55	MAA 29.9	なし	5.2	"
AL	2 EHA 15 s-BA 50	MAA 35	なし	0.3	比較例
AM	2 EHA 15 s-BA 64	MAA 20	HEA 1.0	-15.4	本発明例
AN	2 EHA 15 s-BA 63	MAA 20	HEA 2.0	-15.4	"
AO	2 EHA 15 s-BA 62	MAA 20	HEA 2.9	-15.3	"
AP	2 EHA 15 s-BA 60	MAA 20	HEA 5.0	-15.2	比較例
AQ	t-BA 10 s-BA 78	MAA 12	なし	-4.3	本発明例
AR	t-BA 10 s-BA 72	MAA 18	なし	2.4	"
AS	t-BA 10 s-BA 55	MAA 35	なし	23.2	比較例
AT	2 EHA 10 s-BA 58 n-BA 10	AA 20	GMA 2	-16.0	本発明例
AU	2 EHA 10 s-BA 48 n-BA 20	AA 20	GMA 2	-19.7	"
AV	2 EHA 10 s-BA 38 n-BA 30	AA 20	GMA 2	-23.4	"

\*1 略号は表1参照 \*2 MAA : メタアクリル酸 AA : アクリル酸

\*3 HEA : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

GMA : グリジルメタアクリレート

表 1 6

番号	サンプル仕様			性能評価結果									備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	塗装性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	Cr溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	金属板臭気	
1	A	EG	50	30<	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	本
2	B	EG	50	30<	○	△	○	○	○	○	○	○	"
3	C	EG	50	30<	△	△	○	◎	△	◎	◎	○	"
4	D	EG	50	30<	◎	◎	○	×	◎	◎	◎	○	比
5	E	EG	50	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	本
6	F	EG	50	30<	◎	◎	○	○	○	○	○	○	"
7	G	EG	50	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
8	J	EG	50	30<	×	×	○	◎	×	○	○	○	比
9	S	EG	50	30<	◎	◎	○	△	◎	○	△	○	本
10	V	EG	50	30<	◎	◎	○	×	◎	○	○	○	比
11	W	EG	50	30<	◎	◎	○	△	◎	○	○	○	本
12	X	EG	50	30<	◎	○	○	○	○	○	○	○	"
13	Y	EG	50	30<	○	△	○	◎	△	○	○	○	"
14	Z	EG	50	30<	△	△	○	◎	△	○	○	○	"
15	AA	EG	50	30<	◎	◎	○	○	○	○	○	○	"
16	AB	EG	50	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
17	AC	EG	50	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
18	AE	EG	50	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
19	AF	EG	50	30<	○	○	○	◎	○	○	○	○	"
20	AI	EG	50	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
21	AM	EG	50	30<	△	△	○	○	△	○	○	○	"
22	AN	EG	50	29	△	△	○	○	△	○	○	○	"
23	AO	EG	50	27	△	△	○	○	△	○	○	○	"
24	AP	EG	50	18	△	×	○	○	○	○	○	○	比

\* 本：本発明例

比：比較例

## 実施例 8

### (1) 有機重合体の合成

表 14、15 に示す有機重合体を用いた。

### (2) 樹脂クロメート組成物

部分還元クロム酸（還元率 40%）を  $\text{CrO}_3$  换算で 50 g/1、りん酸を  $\text{H}_3\text{PO}_4$  换算で 90 g/1、有機重合体エマルジョンを 固形分で 120 g/1、コロイダルシリカを  $\text{SiO}_2$  换算で 50 g/1 含有する樹脂クロメート組成物を 建浴した。

### (3) 金属板の種類

G I、G A、S Z を用いた。

### (4) クロメート処理方法

リンガーロールを用いて、付着量が 金属  $\text{Cr}$  换算で 65 mg/m<sup>2</sup> となるよう 处理し、到達板温 80 °C で 乾燥した。膜厚は 約 0.5 μm であった。

### (5) 性能評価方法

実施例 7 と同様にした。

結果を表 17、18 に示す。表より明らかなように、本発明品は いずれの金属板に適用した場合にも 優れた性能を示し、かつクロム酸との酸化生成物が臭気を 発生する成分の有機重合体中における含有量が 20 重量% 以下であれば、腐敗臭 は抑制される。

番号	サンプル仕様			性能評価結果									備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	塗装性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	Cr溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	金属板臭気	
1	E'	GI	65	30<	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	本
2	F'	GI	65	30<	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	"
3	G	GI	65	30<	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	"
4	H	GI	65	30<	○	△	○	○	○	○	○	○	"
5	I	GI	65	30<	△	△	○	○	△	○	○	○	"
6	K	GI	65	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
7	L	GI	65	29	○	○	○	○	○	○	○	○	"
8	M	GI	65	27	○	△	○	○	○	○	○	○	"
9	N	GI	65	18	○	×	○	○	○	○	○	○	比
10	O	GI	65	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	本
11	P	GI	65	30<	△	△	○	○	△	○	○	○	"
12	Q	GI	65	30<	○	△	○	○	○	○	○	○	"
13	R	GI	65	30<	○	△	○	○	○	○	○	○	"
14	AD	GI	65	30<	◎	○	○	○	○	○	○	○	"
15	AG	GI	65	30<	◎	○	○	○	○	○	○	○	"
16	AH	GI	65	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
17	AI	GI	65	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
18	AJ	GI	65	30<	○	△	○	○	△	○	○	○	"
19	AK	GI	65	30<	△	△	○	○	△	○	○	○	"
20	AL	GI	65	30<	×	×	○	○	×	○	○	○	比
21	AQ	GI	65	30<	◎	○	○	○	○	○	○	○	本
22	AR	GI	65	30<	○	○	○	○	○	○	○	○	"
23	AS	GI	65	30<	×	×	○	○	×	○	○	○	比
24	AT	GI	65	30<	○	○	○	○	△	○	○	○	本
25	AU	GI	65	30<	○	○	○	○	△	○	○	△	"
26	AV	GI	65	30<	○	○	○	○	△	○	○	×	"

\* 本：本発明例

比：比較例

表 18

番号	サンプル仕様			性能評価結果									備考
	有機重合体	金属板	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	塗装性 (日)	平板耐食性	加工部耐食性	Cr溶出性	塗料密着性	耐アルカリ性	色調	耐指紋性	金属板臭気	
1	E'	GA	6.5	30<	◎	◎	△	○	○	◎	◎	○	本
2	F'	GA	6.5	30<	◎	◎	△	○	○	◎	◎	○	"
3	G	GA	6.5	30<	◎	◎	△	◎	○	◎	◎	○	"
4	H	GA	6.5	30<	○	○	△	◎	△	◎	◎	○	"
5	I	GA	6.5	30<	△	△	△	◎	△	◎	◎	○	"
6	J	GA	6.5	30<	×	×	△	◎	×	◎	◎	○	比
7	AA	GA	6.5	30<	◎	◎	△	○	○	◎	◎	○	本
8	AB	GA	6.5	30<	○	○	△	◎	○	◎	◎	○	"
9	AC	GA	6.5	30<	○	○	△	◎	○	◎	◎	○	"
10	AD	GA	6.5	30<	◎	◎	△	○	○	○	◎	○	"
11	AE	GA	6.5	30<	○	○	△	◎	○	○	◎	○	"
12	AF	GA	6.5	30<	○	◎	△	◎	○	◎	◎	○	"
13	AT	GA	6.5	30<	○	○	○	◎	△	◎	◎	○	"
14	AU	GA	6.5	30<	○	○	○	◎	△	◎	◎	○	"
15	AV	GA	6.5	30<	○	○	○	◎	△	◎	◎	△	"
16	E	SZ	6.5	30<	◎	○	○	△	○	◎	◎	○	"
17	F	SZ	6.5	30<	◎	○	○	△	○	◎	◎	○	"
18	G	SZ	6.5	30<	◎	○	○	△	○	◎	◎	○	"
19	H	SZ	6.5	30<	○	△	○	○	△	◎	◎	○	"
20	I	SZ	6.5	30<	△	△	○	○	△	◎	◎	○	"
21	J	SZ	6.5	30<	×	×	○	○	×	◎	◎	○	比
22	AA	SZ	6.5	30<	◎	○	○	△	○	○	◎	○	本
23	AB	SZ	6.5	30<	○	○	○	△	○	○	◎	○	"
24	AC	SZ	6.5	30<	○	○	○	△	○	○	◎	○	"
25	AE	SZ	6.5	30<	○	○	○	△	○	○	◎	○	"
26	AF	SZ	6.5	30<	○	○	○	△	○	○	◎	○	"
27	AT	SZ	6.5	30<	○	△	○	○	△	○	◎	○	"
28	AU	SZ	6.5	30<	○	△	○	○	△	○	◎	○	"
29	AV	SZ	6.5	30<	○	△	○	○	△	◎	◎	×	"

\* 本 : 本発明例 比 : 比較例

## 実施例 9

## (1) 有機重合体エマルジョンの合成

表14のA'、X'を用いた。

## (2) 水溶性／水分散性添加剤

以下の6種類を用いた。このうち1)、2)、4)、5)、6)は所定量を樹脂と混合・攪拌した。また、3)は樹脂の合成方法を適宜調製することにより、樹脂中に所定量を含有させた。

1) E C : エチレンカーボネート

2) G T A : グルタル酸

3) O A A : アクリル酸オリゴマー（繰り返し単位2～20の混合物）

4) P M A A : ポリメタアクリル酸（繰り返し単位30～50の混合物）

5) G A D M : グルタル酸ジメチルエステル

6) N B : n-B A 8 8重量%、M A A 1 2重量%を実施例1の合成法でエマルジョンにしたもの

## (3) 有機重合体エマルジョンと添加剤の混合および最低成膜温度の測定

有機重合体エマルジョンと水溶性／水分散性添加剤を所定量ずつ混合し、常温で1昼夜攪拌した。この中から少量を用いて最低成膜温度を測定した。

## (4) 樹脂クロメート組成物

上記の混合物を用いて、部分還元クロム酸（還元率55%）をC r O<sub>3</sub>換算で9g/1、りん酸をH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>換算で18g/1、有機重合体エマルジョンを固形分で54g/1含有する樹脂クロメート組成物を建浴した。水溶性／水分散性添加剤の含有量は表19および表20に示した。

## (5) 金属板の種類

E G、G I、G Aを用いた。

## (6) クロメート処理方法

ロールコーティングを用いて金属板に樹脂クロメート組成物を塗布し、板温60°Cで乾燥した。クロム付着量は約25および50mg/m<sup>2</sup>、膜厚は0.4および0.

8  $\mu\text{m}$  であった。

#### (7) 性能評価項目

実施例1と同様にして、平板耐食性、加工部耐食性、塗料二次密着性、クロム溶出性、浴安定性を評価した。ただし、耐食性試験の塩水噴霧期間は、平板耐食性についてはEGが10日、GI、GAが15日、加工部耐食性についてはEGが10日、GI、GAが15日、加工部耐食性については、EG、GI、GAとも5日とした。

結果を表19～20に示す。

表19

番号	樹脂と添加剤の仕様			金属板の仕様			金属板の性能			備考*2
	樹脂の種類	添加剤の種類	(重量%*)	樹脂十添加剤の最高成膜温度(℃)	金属板の種類	Cr付着量(mg/m <sup>2</sup> )	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出性	
1	A	なし	-	16	EG	25	△	X	○	○
2	A	なし	-	16	EG	50	○	△	○	-
3	A	EC	1	15	EG	25	△	X	○	△
4	A	EC	5	7	EG	25	○	○	○	○
5	A	CTA	2.5	14	EG	25	○	△	○	○
6	A	CTA	5	12	EG	25	○	○	○	○
7	A	CTA	5	12	EG	50	○	○	○	○
8	A	CTA	10	5	EG	50	○	○	○	○
9	A	OAA	2	14	EG	25	○	△	○	○
10	A	OAA	2	14	EG	50	○	○	○	○
11	A	PMMA	2	16	EG	50	X	X	×	○
12	X	なし	-	7	EG	25	△	X	○	-
13	X	なし	-	7	EG	50	○	△	○	○
14	X	EC	5	0以下	EG	25	○	○	○	○
15	X	EC	5	0以下	EG	50	○	○	○	○
16	X	CADM	5	3	EG	25	○	○	○	○
17	X	CADM	5	3	EG	50	○	○	○	○
18	X	OAA	2	5	EG	25	○	○	○	○
19	X	PMMA	2	7	EG	25	X	X	×	○
20	X	NB	2	7	EG	25	○	○	○	○
21	X	NB	5	7	EG	50	○	○	○	○

#1 樹脂固形分に対する添加剤純分の重量%

#2 添加剤が X:耐食性劣化 △:効果なし ○:耐食性向上 ○:その他の性能も向上

表20

番号	樹脂と添加剤の仕様			金属板の仕様			金属板の性能			
	樹脂の種類	添加剤の種類	添加量(重量%*)	樹脂+添加剤の最底成膜温度(℃)	金属板の種類	Cr付着量(mg/m <sup>2</sup> )	平板耐食性	加工部耐食性	クロム溶出性	塗料密着性
1	A	なし	-	16	CI	50	○	○	○	20以上
2	A	CTA	5	12	CI	50	○	○	○	20以上
3	A	CTA	18	0以下	CI	50	○	○	○	20
4	A	CTA	22	0以下	CI	50	△	△	○	15
5	A	OOA	2	14	CI	50	○	○	○	20以上
6	A	OOA	22	0以下	CI	50	△	△	○	10
7	X	なし	-	7	CI	50	△	△	○	20以上
8	X	CTA	5	3	CI	50	○	○	○	20以上
9	X	CTA	18	0以下	CI	50	○	○	○	20
10	X	OOA	22	0以下	CI	50	△	△	○	10
11	A	なし	-	16	CA	50	○	○	○	20以上
12	A	CTA	5	12	CA	50	○	△	○	20以上
13	A	CTA	18	0以下	CA	50	○	○	○	20
14	A	CTA	22	0以下	CA	50	△	△	○	15
15	A	OOA	2	14	CA	50	○	△	○	20以上
16	A	OOA	22	0以下	CA	50	△	△	○	10
17	X	なし	-	7	CA	50	△	△	○	20以上
18	X	CTA	5	3	CA	50	○	△	○	20
19	X	CTA	18	0以下	CA	50	○	○	○	10
20	X	OOA	22	0以下	CA	50	△	△	○	10

\* 樹脂固形分に対する添加剤純分の重量%

### 産業上の利用可能性

本発明の樹脂クロメート組成物は浴安定性が優れ悪臭もないでの、作業効率がよく、作業環境にも問題がない。さらに、この組成物からできる樹脂クロメート処理金属板は、腐敗臭を発生せず、耐食性、クロム難溶性、耐アルカリ性、塗料密着性、および外観品位に優れたものとなる。

## 請求の範囲

1. (a) エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体が水性媒体中に分散した有機重合体エマルジョンと、(b) 水溶性クロム化合物と、(c) 鉻酸とを主成分とする樹脂クロメート組成物であって、

有機重合体(a) 中のエチレン系不飽和カルボン酸成分(a1)の含有量が、有機重合体(a) (固体分) に対して 10 重量%超、30 重量%未満、

水酸基含有エチレン系不飽和化合物成分(a2)の含有量が、有機重合体(a) (固体分) に対して 0 重量%以上、3 重量%未満、および

残部がカルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物成分(a3)からなることを特徴とする樹脂クロメート組成物。

2. 有機重合体(a) が、エチレン系不飽和カルボン酸成分(a1) 10 重量%超、30 重量%未満、水酸基含有エチレン系不飽和化合物成分(a2) 0 重量%以上、3 重量%未満からなり、残部がカルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物成分(a3)からなる有機共重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の樹脂クロメート組成物。

3. 有機重合体(a) が、エチレン系不飽和カルボン酸成分と水酸基もカルボキシル基も含有しないエチレン系不飽和化合物成分とからなる有機共重合体(A) と、水酸基含有エチレン系不飽和化合物成分と水酸基もカルボキシル基も含有しないエチレン系不飽和化合物成分とからなる有機共重合体(B) の混合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の樹脂クロメート組成物。

4. (a) エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体が水性媒体中に分散した有機重合体エマルジョンと、(b) 水溶性クロム化合物と、(c) 鉻酸とを主成分とする樹脂クロメート組成物であって、クロム酸水溶液およびクロメート皮膜からな

る群れから選ばれる少なくとも一種中で炭素数が3～7のモノカルボン酸を生成する成分の含有量が、有機重合体(a)（固体分）重量に対して20重量%以下であることを特徴とする樹脂クロメート組成物。

5. 有機重合体(a)のうち、炭素数3～7のモノカルボン酸を生成しない成分が、炭素数1、2または8以上であって連鎖異性体を含む1級アルコールから合成されるエステルおよびエーテル、任意の2級アルコールから合成されるエステルおよびエーテル、および任意の3級アルコールから合成されるエステルおよびエーテルからなる群れから選ばれる1種または2種以上の化合物から成り、かつ炭素数3～7のモノカルボン酸を生成する成分が、炭素数3～7の連鎖異性体を含む1級アルコールから合成されるエステルおよびエーテルからなる群れから選ばれる1種または2種以上の化合物から成ることを特徴とする請求の範囲第4項記載の樹脂クロメート組成物。

6. 炭素数3～7のモノカルボン酸を生成しない成分が、アクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの少なくともひとつであることを特徴とする請求の範囲第5項記載の樹脂クロメート組成物。

7. 有機重合体(a)が、エチレン系不飽和カルボン酸成分(a1)10重量%超、30重量%未満、水酸基含有エチレン系不飽和化合物成分(a2)0重量%以上、3重量%未満、残部がカルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物成分(a3)からなることを特徴とする請求の範囲第5～6項のいずれかに記載の樹脂クロメート組成物。

8. (a) エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体が水性媒体中に分散した有機重合体エマルジョンと、(b) 水溶性クロム化合物と、(c) 鉛酸と、(d) 水溶性または水分散性添加物とを主成分とする樹脂クロメート組成物であって、かつ有

機重合体(a) と水溶性または水分散性添加物(d) との混合物から作成される有機薄膜の最低成膜温度が 20 °C 以下であって、かつ有機重合体(a) 単独から成る有機薄膜の最低成膜温度よりも 2 °C 以上低いことを特徴とする樹脂クロメート組成物。

9. クロム酸水溶液およびクロメート皮膜からなる群れから選ばれる少なくとも一種中で炭素数 3 ~ 7 のモノカルボン酸を生成する成分の含有量が、有機重合体(a) (固体分) の重量に対して 20 重量% 以下であることを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の樹脂クロメート組成物。

10. 有機重合体(a) が、エチレン系不飽和カルボン酸成分(a1) 10 重量% 超、30 重量% 未満、水酸基含有エチレン系不飽和化合物成分(a2) 0 重量% 以上、3 重量% 未満、残部がカルボキシル基も水酸基も含まないエチレン系不飽和化合物成分(a3) からなることを特徴とする請求の範囲第 9 項記載の樹脂クロメート組成物。

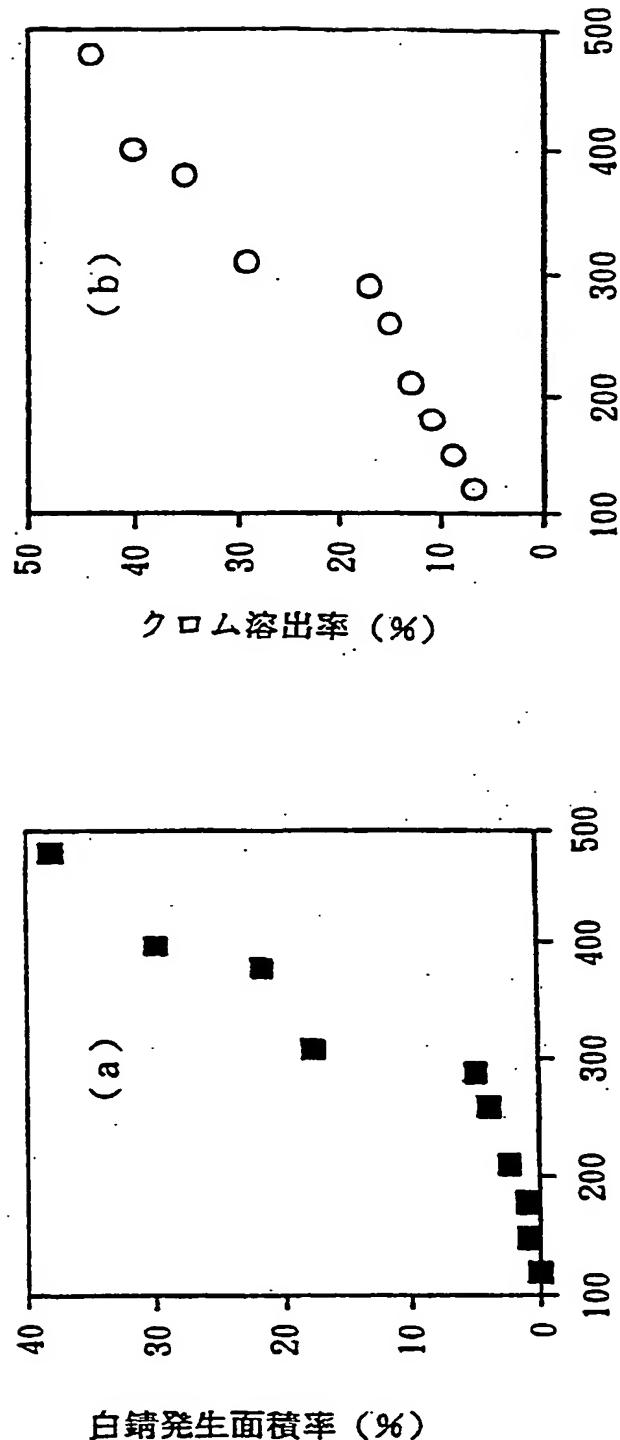
11. 水溶性または水分散性添加物(d) が、炭素数 8 以上のモノカルボン酸化合物およびその誘導体、任意のポリカルボン酸化合物およびその誘導体、繰り返し単位の数が 2 以上、20 以下の任意の不飽和カルボン酸のオリゴマー、アミド系または環状カーボネート系の構造をもつ水溶性有機溶媒からなる群れから選ばれる 1 種または 2 種以上の化合物であって、かつ、添加物(d) の含有量が有機重合体(a) (固体分) の重量に対して合計 20 重量% 以下であることを特徴とする請求の範囲第 9 項記載の樹脂クロメート組成物。

- 12. 有機重合体(a) において、下記式で与えられる  $T_g$  total 値が -40 °C 以上 20 °C 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 11 項のいずれかに記載の樹脂クロメート組成物。

$$1/Tg_{\text{total}} = \sum_{i=1}^n \phi_i / Tg_i \quad \dots \quad (1)$$

(式中、 $Tg_{\text{total}}$ は有機重合体全体の $Tg$ を、 $Tg_i$ は*i*成分の $Tg$ を、 $\phi_i$ は*i*成分の容積分率(重量分率とほぼ同一)を、 $n$ は単量体成分の総数を表す)

13. 金属板上に請求項1～12のいずれかに記載する樹脂クロメート組成物の皮膜を、金属クロム換算で5～300mg/m<sup>2</sup>有することを特徴とする表面処理金属板。



有機重合体エマルジョンの粒径 (nm)

図 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02270

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C23C22/28, C08L57/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C23C22/00-C23C22/86, C08L57/00-C08L57/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-173025, A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), June 21, 1994 (21. 06. 94), Claim 1; column 5, lines 7 to 31; column 7, line 10 to column 9, line 24; example (Family: none)	1 - 12
Y	JP, 6-146002, A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), May 27, 1994 (27. 05. 94), Claim 1; column 2, line 47 to column 6, line 15; column 7, table 1 (Family: none)	1 - 12
Y	JP, 3-129086, A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), September 26, 1991 (26. 09. 91), Claims 1, 2; page 3, upper left column, line 1 to page 5, upper left column, line 7; example & US, 5378291, A & CN, 1053638, A	1 - 12
Y	JP, 1-172472, A (Nippon Paint Co., Ltd.), July 7, 1989 (07. 07. 89), Claims 1 to 3; page 3, lower right column, line 4 to page 9, lower right column, line 9	1 - 12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 29, 1996 (29. 11. 96)

Date of mailing of the international search report

December 10, 1996 (10. 12. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02270

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& EP, 322984, A	
P	JP, 8-60175, A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), March 5, 1996 (05. 03. 96), Claim 1; column 10, lines 2 to 17; column 9 (Family: none)	1 - 12
A	JP, 52-133837, A (Nippon Paint Co., Ltd.), November 9, 1977 (09. 11. 77), Claims 1 to 10; page 3, upper right column, line 13 to page 5, lower right column, line 1 & US, 4170671, A & DE, 2719558, C & GB, 1583103, A & BE, 854260, A	1 - 12
A	JP, 54-110145, A (Amchem Products Inc.), August 29, 1979 (29. 08. 79), Claims 1, 4 & US, 4183772, A & DE, 2903311, C & GB, 2013726, B & CA, 1132887, A	1

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int C1° C23C22/28, C08L57/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int C1° C23C22/00-C23C22/86, C08L57/00-C08L57/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922～1996年

日本国公開実用新案公報 1971～1996年

日本国登録実用新案公報 1994～1996年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 6-173025, A、(日本パーカライジング株式会社)、21.6月.1994 (21.06.94)、請求項1、第5欄第7行～第31行、第7欄第10行～第9欄第24行 及び実施例 (ファミリーなし)	1～12
Y	JP, 6-146002, A、(日本パーカライジング株式会社)、27.5月.1994 (27.05.94)、請求項1、第2欄第47行～第6欄第15行、及び第7欄表1 (ファミリーなし)	1～12
Y	JP, 3-129086, A、(日本パーカライジング株式会社)、26.9月.1991 (26.09.91)、請求項1、請求項2、第3頁左上欄第1行～第5頁左上欄第7行、及び 実施例 & US, 5378291, A & CN, 1053638, A	1～12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

29. 11. 96

## 国際調査報告の発送日

10.12.96

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀬 良 聰 機 印

4K 9445

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C. (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カタゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 1-172472, A、(日本ペイント株式会社)、7.7月.1989(07.07.89) 特許請求の範囲第1項～第3項、第3頁右下欄第4行～第9頁右下欄第9行 & EP, 322984, A	1～12
P	JP, 8-60175, A、(日本パーカライジング株式会社)、5.3月.1996 (05.03.96)、請求項1、第10欄第2行～第17行、第9欄 (ファミリーなし)	1～12
A	JP, 52-133837, A、(日本ペイント株式会社)、9.11月.1977 (09.11.87)、特許請求の範囲第1項～第10項、第3頁右上欄第13行～第5頁右下 欄第1行 & US, 4170671, A & DE, 2719558, C & GB, 1583103, A & BE, 854260, A	1～12
A	JP, 54-110145, A、(アムケム・ムロダクツ・インコーポレーテッド) 29.8月.1979(29.08.79)、特許請求の範囲第1項、第4項、 & US, 4183772, A & DE, 2903311, C & GB, 2013726, B & CA, 1132887, A	1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**